

JP200149155

Publication Title:

MOISTENING EQUIPMENT

Abstract:

Abstract of JP 2002252012

(A) Translate this text PROBLEM TO BE SOLVED: To provide compact moistening equipment, which can obtain sufficient moistening action without changing oxygen concentration of air supplied to a battery part in the moistening equipment for fuel cells. SOLUTION: This moistening equipment consists of a flow way 21 for a raw material gas, into which the raw materials gas of the fuel cell is introduced, a flow way 22 for a exhaust gas, into which the exhaust gas from the fuel cell is introduced, and a steam penetration film 23 which separates these flow ways. Furthermore, the steam penetration film 23 is constructed in a structure, which the sheet-like steam penetration film is held with pleats, is rounded in a shape of cylindrical pleats, and is sealed in airtight in a gathering part and the cylindrical both ends. Since a wider film area per unit volume can be taken, this moistening equipment is compact, has high moistening performance, and, because of having the cylinder form, has high resistance to pressure.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-252012
(P2002-252012A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	K 3 L 0 5 5
F 2 4 F 6/00		F 2 4 F 6/00	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-49155(P2001-49155)

(22) 出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 大森 昭浩

静岡県富士市岐島2番地の1 旭化成株式会社内

(72) 発明者 小泉 洋介

静岡県富士市岐島2番地の1 旭化成株式会社内

(72) 発明者 濱中 克彦

静岡県富士市岐島2番地の1 旭化成株式会社内

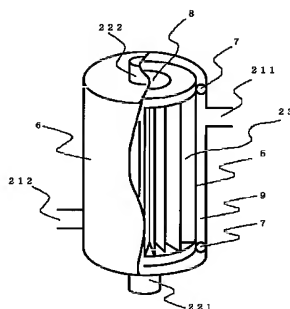
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加湿装置

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池用の加湿装置で、電池部へ供給される空気の酸素濃度を変化させずに、十分な加湿作用を得ることができるコンパクトな加湿装置を提供する。

【解決手段】 この加湿装置は、燃料電池の原料気体が導入される原料気体用流路21と、燃料電池からの排出気体が導入される排出気体用流路22と、これらの流路を分離する水蒸気透過膜23とから構成される。さらに、水蒸気透過膜23は、シート状の水蒸気透過膜をひだ折りにして、円筒ブリーツ状に丸め、その合わせめ、および、円筒の両端を気密的にシールした構造をとる。この加湿装置は、単位体積あたりの膜面積が広くとれるためコンパクトで、加湿性能が高く、円筒形をとるため、高い耐圧性を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池反応を行う電池部と、電池部へ供給する原料気体を加温する加温装置とを備え、

前記電池部は、固体高分子電解質膜とその両側に配置された電極とからなる電池セルを有するものであり、

前記加温装置は、原料気体が導入される原料気体用流路と、電池部からの排出気体が導入される排出気体用流路と、これらの流路を分離する水蒸気透過膜とで構成され、排出気体に含まれている水蒸気を、水蒸気透過膜を透過させて排出気体用流路から原料気体用流路内に入れ、この水蒸気と原料気体用流路内の原料ガスとを接触させることにより原料ガスを加温する燃料電池において、

前記加温装置は、シート状の水蒸気透過膜をひだ折りにして、円筒ブリーツ状に丸め、その合わせめを気密的にシールし、円筒ブリーツの両端はドーナツ状の端板により気密的にシールした円筒ブリーツ構造を有し、水蒸気透過膜を介して、原料気体と排出気体を接触せしめ、原料気体を加温するようにしたことを特徴とする加温装置。

【請求項2】 水蒸気透過膜が、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜であることを特徴とする請求項1記載の加温装置。

【請求項3】 水蒸気透過膜が、高分子樹脂多孔膜の表面に硬化したパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂からなる透湿性樹脂層を設けた構造を有することを特徴とする請求項1記載の加温装置。

【請求項4】 水蒸気透過膜が、高分子樹脂多孔膜の細孔中に硬化したパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂からなる透湿性樹脂層を設けた構造を有することを特徴とする請求項1記載の加温装置。

【請求項5】 パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂のスルホン酸基の対イオンが、プロトンであることを特徴とする、請求項2、3、または4のいずれかに記載の加温装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池に供給する原料ガスを加温するのに好適に用いられる加温装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、燃料電池は、水素等の燃料ガスと空気（酸素）等の酸化剤ガスを、電解質を介して反応させることにより、電気エネルギーを得るものである。電解質として固体高分子膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池の電池セルは、固体高分子電解質膜とその両側に配置された電極とで構成されている。この固体高分子電解質型燃料電池では、固体高分子電解質膜として例えばプロトン交換基を有するイオン交換膜を用いている。この膜は、飽和含水状態でプロトン交換を行うことによ

って、イオン導電性電解質として機能する。そのため、固体高分子電解質型燃料電池は、一般に、電池反応を行う電池部と、電池部へ供給する原料気体を加温する加温部とを備えた構成となっている。

【0003】 この加温部の従来例としては、例えば、特開平11-354142号公報に、電池部からの排出気体に含まれている水蒸気を、水蒸気を選択的に透過する半透膜を介して原料ガスをと接触させる自己加温部が記載されている。また、特開平6-132038号公報には、前記加温部として、原料気体が導入される原料気体用流路と、電池部からの排出気体が導入される排出気体用流路と、これらの流路を分離する水蒸気透過膜とで構成され、排出気体に含まれている水蒸気を、水蒸気透過膜を透過させて排出気体用流路から原料気体用流路内に入れ、この水蒸気と原料気体用流路内の原料ガスとを接触させることにより、原料ガスを加温するものが記載されている。

【0004】 また、特開平8-273687号公報には、水蒸気透過膜が中空糸膜であることを特徴とする加温装置が記載されている。ここで、空気（酸化剤）側で、電池部から排出された気体には、電池反応で生成された水蒸気、加温部から供給されて固体高分子電解質膜に吸収されなかった水蒸気、加温部から供給されて電池反応に使用されなかった酸素と酸素以外の空気成分（窒素等）が含まれている。この排出気体をそのまま原料ガスと混合すると、電池部へ供給される原料ガスの酸素濃度が高くなるため、前記加温部は、水蒸気は透過するが他の気体は透過させない気密性が要求される。

【0005】 また、原料気体は、電池部で損失される圧力降下を考慮して、加温部に高い圧力で供給されるため、加温部の原料気体用流路と、電池部から排出される気体が導入される排出気体用流路には圧力差が発生する。そこで、前記加温部の原料気体用流路と排出気体用流路を分離する水蒸気透過膜と加温器には、耐圧性が要求される。これらの要求に対し、先の従来技術には次のような問題点があった。

【0006】 特開平11-354142号公報のスタック型の自己加温部は、膜面積を広くとりかつ加温装置の容積をコンパクトにするには、セパレータを薄くする必要があり、セパレータの加工にコストがかかってしまう。また、特開平6-132038号公報の、蛇腹状に折り畳んだ水蒸気透過膜では、折り畳んだ水蒸気透過膜は平面状であるため、耐圧性を持たせるには、圧力を保持する容器の壁厚を厚くするもしくは、リブを入れる必要があり、コンパクト化が難しい。また、箱形のため機密的にシールするのも難しいという問題がある。

【0007】 また、特開平8-273687号公報の、中空糸膜状の水蒸気透過膜では、中空糸束は密集して容器内に納められているため、中空糸外側の気体の接触効率が悪く、加温性能が低いという問題がある。また、水

蒸気透過膜に関しては、特開平11-354142号公報には、自己加湿部の半透膜の材質については何ら記載がない。また、特開平6-132038号公報では、水蒸気透過膜の例として旭硝子社製の「SUNSE-P-W」が挙げられている。この「SUNSE-P-W」の材質は、スルホン酸基を有するフッ素系の共重合体である。また、特開平8-273687号公報では、水蒸気透過膜として、パーフルオロカーボンスルホン酸等のイオン交換膜で中空糸膜であることを特徴とする加湿装置が提案されている。

【0008】上記のような水蒸気透過膜の厚さは小さいほどよい。それは、水分が水蒸気透過膜を透過する際に、移動距離が短い方が水分の透過速度を早くすることができ、また、パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂は非常に高価な材料であり、その使用量を出る限り減らして製造コストを小さくすることができからである。しかし、薄いパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜単独で使用するには、必要な機械的強度を与えるために、一定の厚みをもたせなければならない。そのため、水蒸気透過膜の厚さを小さくするには限度があった。

【0009】また、原料気体は、電池部で損失される圧力降下を考慮して、加湿部に高い圧力で供給されるため、加湿部の原料気体用流路と、電池部から排出される気体が導入される排出気体用流路には圧力差が発生する。そこで、前記加湿部の原料気体用流路と排出気体用流路を分離する水蒸気透過膜には、耐圧性が要求される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術に見られる前記問題点を解決し、コンパクト性と、水蒸気透過性能に優れ、コスト的に安く、耐圧強度が高く使用寿命の長い燃料電池用の加湿装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべき鋭意検討を重ねた結果、シート状の水蒸気透過膜をひだ折りにして、円筒ブリーツ状に丸め、その合わせ目、および、円筒の両端を気密的にシールした構造をとることにより、単位体積あたりの膜面積が広くとれるため加湿性能が高く、円筒形をとるため、高い耐圧性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 電池反応を行う電池部と、電池部へ供給する原料気体を加湿する加湿装置とを備え、前記電池部は、固体高分子電解質膜とその両側に配置された電極とからなる電池セルを有するものであり、前記加湿装置は、原料気体が導入される原料気体用流路と、電池部からの排出気体が導入される排出気体用流路と、これらの流路を分離する水蒸気透過膜とで構成され、排出気体に含まれている水蒸気を、水蒸気透過膜を透過させて排出気体用流路

から原料気体用流路内に入れ、この水蒸気と原料気体用流路内の原料ガスとを接触させることにより原料ガスを加湿する燃料電池において、前記加湿装置は、シート状の水蒸気透過膜をひだ折りにして、円筒ブリーツ状に丸め、その合わせ目を気密的にシールし、円筒ブリーツの両端はドーナツ状の端板により気密的にシールした円筒ブリーツ構造を有し、水蒸気透過膜を介して、原料気体と排出気体とを接触せしめ、原料気体を加湿するようにしたことを特徴とする加湿装置。

【0013】(2) 水蒸気透過膜が、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜であることを特徴とする(1)記載の加湿装置。

(3) 水蒸気透過膜が、高分子樹脂多孔膜の表面に硬化したパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂からなる透湿性樹脂層を設けた構造を有することを特徴とする(1)記載の加湿装置。

(4) 水蒸気透過膜が、高分子樹脂多孔膜の細孔中に硬化したパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂からなる透湿性樹脂層を設けた構造を有することを特徴とする(1)記載の加湿装置。

(5) パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂のスルホン酸基の対イオンが、プロトンであることを特徴とする(2)、(3)または(4)のいずれかに記載の加湿装置。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図1〜3を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の加湿装置の一実施形態を示す燃料電池システム概略構成図である。この燃料電池システムは、原料ガスとして、水素からなる燃料ガスと空気からなる酸化剤ガスをを用い、水素側はメタノールの改質反応で得られ、加湿状態で供給されるため、空気側にのみ加湿部を備えた構成となっている。すなわち、この燃料電池は、電池反応を行う電池部1と、空気側の加湿部2とを備えている。電池部1は、固体高分子電解質膜と、その両側に配置された電極(酸化極および燃料極)とからなる電池セルを、内部に有するものである。

【0015】加湿部2は、原料気体が導入される原料気体用流路21と、電池部1からの排出気体が導入される排出気体用流路22と、これらの流路を分離する水蒸気透過膜23とで構成されている。この加湿部2の原料気体用流路21の気体導入口211には、空気供給源であるコンプレッサー3が配管31で接続されている。この原料気体用流路21の気体導出口212は、電池部1の酸化剤極側のガス通路の入口と、配管32で接続されている。排出気体用流路22の気体導入口221は、電池部1の酸化剤極側のガス通路の出口と、配管33で接続されている。排出気体用流路22の気体導出口222には、排気用の配管34が接続されている。

【0016】水素供給源4は、電池部1の燃料極側のガ

ス通路の入口と、配管41で接続されている。電池部1の燃料極側のガス通路の出口には、排気用の配管42が接続されている。この燃料電池によれば、電池部1の酸化剤極側のガス通路の出口から配管33には、電池反応で生成された水蒸気、加湿部2の原料気体用流路21から供給されて固体高分子電解質膜に吸収されなかった水蒸気、加湿部2の原料気体用流路21から供給されて電池反応に使用されなかった酸素と酸素以外の空気成分（窒素等）を含む気体が排出される。この排出気体は、配管33から、加湿部2の排出気体用流路22内に導入される。

【0017】ここで、水蒸気透過膜23は、この排出気体用流路22内の排出気体に含まれている気体のうち水蒸気のみを透過して、水蒸気以外の気体を透過させない。そのため、排出気体用流路22内の排出気体に含まれている気体のうち水蒸気のみが排出気体用流路22から原料気体用流路21内に入る。そして、この原料気体用流路21内で、排出気体に含まれていた水蒸気とコンプレッサー（空気供給源）3から供給された空気（原料ガス）が接触して、空気が加湿される。この加湿された空気が、配管32から電池部1の酸化剤極側のガス通路の入口に導入される。

【0018】したがって、この加湿部2によれば、電池部1へ供給される空気の酸素濃度を変化させずに、十分な加湿作用を得ることができる。その結果、特に自動車用として好適な燃料電池が得られる。なお、この実施形態の燃料電池は、原料ガスとして、水素からなる燃料ガスと空気からなる酸化剤ガスを、水素側はメタノールの改質反応で加湿状態で供給されるため、空気側にのみ加湿部2を備えている。しかしながら、本発明の加湿装置はこれに限定されず、水素等からなる燃料ガス側にのみ加湿部を設けた構成、燃料ガス側と酸化剤ガス側の両方に加湿部を設けた構成にも適用できる。

【0019】また、本発明の加湿装置は、燃料電池の加湿部以外の用途にも適用できる。図2を用いて、本発明の加湿装置の実施例についてさらに説明する。図2は、本発明の加湿装置の断面の1例を示す概略図である。水蒸気透過膜23は、カートリッジ5と呼ばれる円筒内に、ひだ折り状に折られ収納されている。そして、カートリッジの円筒の内側と外側は水蒸気透過膜23および後述するカートリッジ構成部材により、気密的にシールされている。

【0020】さらに、このカートリッジは、ハウジング6と呼ばれる密閉可能な容器に取り付けられて使用される。このとき、カートリッジはリング等のシール材7を用いてハウジングに固定され、カートリッジとハウジングの隙間が、気体の流路となるように構成される。これにより、ひだ折り状に折られた水蒸気透過膜に囲まれた円筒の内側の空間（内側流路8）を、燃料電池の排出気体用流路22とし、水蒸気透過膜とハウジングに挟ま

れた空間（外側流路9）を、燃料電池の原料気体用流路21とする、本発明の加湿装置が構成される。

【0021】原料気体は、気体導入口211からハウジング内に入り、水蒸気透過膜とハウジングの隙間から構成される外側流路9を通り、気体排出口212から排出され、燃料電池へ供給される。一方、燃料電池の排出気体は、気体導入口221からハウジング内に入り、円筒状の水蒸気透過膜に囲まれた内側流路8を通る。水蒸気透過膜と接触した気体は、再び気体排出口222から排出される。

【0022】このように、この加湿装置は、2種類の流体が水蒸気透過膜を介して向流接触になるように構成されている。また、内側の流路を排出気体用流路、外側の流路を原料気体用流路としたが、逆の構成をとることもできる。図3は、本発明加湿装置のカートリッジ構成の一例を示す概略図である。本発明の加湿装置のカートリッジは、両端が開閉している内筒50、内筒50の一端部50aに設けるドーナツ板状の第1の端板51a、内筒50の他端部50bに設けるドーナツ板状の第2の端板51b、内筒50の外周にひだ折りされた円筒ブリーツ状の水蒸気透過膜23、および水蒸気透過膜23のさらに外周にある外筒52を主な構成要素とする。

【0023】内筒50、端板51、外筒52の材質は、圧力、温度、腐食に対する耐性を有するものであれば金属製でも樹脂製でも特に限定されるものではない。これらの素材の組み合わせは、同一であっても違って構わない。強度構成部材として作用する内筒50は円筒形であり、内側流路と外側流路を隔てる水蒸気透過膜にかかると、軸線方向の荷重に対して十分な強度を有している。

【0024】内筒50の両端の壁面53a、53bには、連通孔54が形成されている。連通孔54は、気体を内側流路から、円筒ブリーツ状の水蒸気透過膜23の隙間に導入するための役割をする。一方、内筒50の中心部の壁面55には、連通孔は存在しない。さらに、壁面55の両端は、整流板56で気密的に塞ぎ、円筒内を気体が素通りしないようにする。整流板56の固定方法は、エポキシ等の接着剤による方法、溶接法等を適宜選択できる。また、整流板の形状は、気体の流れをスムーズにし圧力損失を抑える目的で、円錐形等の形状をとることもできる。

【0025】このような連通孔54と整流板56を有する内筒の構成とすることにより、気体は、連通孔54の一端から円筒ブリーツ状の水蒸気透過膜の隙間内に導入され、水蒸気透過膜と接触し、再び他端からカートリッジの外へ排出されるため、接触効率を飛躍的に改善することができる。内筒50の両端の開閉口（連通孔を有する部分）壁面53aおよび53bの長さは、気体の流量により随時設計される。すなわち、流量が多い場合には、開口部を広くとり、気体が円筒ブリーツ状の水蒸気透過膜に導入するときの圧力損失を低くする必要がある。好

ましい開口部の長さは特に限定されるものではないが、円筒長の5～40%、さらに好ましくは10～30%の長さである。

【0026】また、中心部（連通孔の無い部分）壁面55の長さは、気体と水蒸気透過膜の接触時間により設計される。すなわち、中心部壁面55が短い場合には接触時間（距離）が短くなり、十分な湿度の交換ができない。長すぎると、圧力損失が大きくなり、系全体の効率が損なわれる。好ましい中心部壁面の長さは特に限定されるものではないが、円筒長の20～90%であり、さらに好ましくは40～80%である。

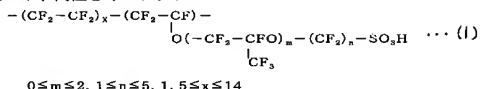
【0027】連通孔54の形も、丸形、四角、長方形、菱形等、特に限定されるものではないが、丸形が一般的で加工性に優れるため好ましい。連通孔54の開孔率も圧力損失を低くするために、強度を損なわない範囲で大きい方が好ましい。好ましい開孔率の範囲は特に限定されるものではないが、20%～85%、さらに好ましくは30～80%である。端板51は、内筒50の外周側に環状に突出したドーナツ板状をしている。さらに端板51の外周には、ハウジングとのシールに用いるリング等のシール面57をもつ構造をとることができる。

【0028】端板の外周部にはさらに外筒52が設けられ、水蒸気透過膜を保護する。外筒の壁面には、その厚み方向に貫通する気体流通用の連通孔59を、ほぼ全域にわたって有する。連通孔59の形も、丸形、四角、長方形、菱形等、特に限定されるものではないが、丸形が一般的で加工性に優れるため好ましい。連通孔59の開孔率も圧力損失を低くするために、強度を損なわない範囲で大きい方が好ましい。好ましい開孔率の範囲は特に限定されるものではないが、20%～85%、さらに好ましくは30～80%である。

【0029】内側流路の管径すなわち内筒の径は、水蒸気透過膜の膜面積と、水蒸気透過膜や補強用のネット等のブリーツを構成する部材の厚みにより設計される。内筒の円周上には、水蒸気透過膜をひだ折りにしたときにできる折り山が一例に並ぶ。多くの膜面積を詰め込もうとすると山数が多くなり、内筒径も大きくなる。また、ブリーツの構成部材が厚いと折り山の曲率も大きくなり、内筒の円周上に多くの山を詰め込むことができな

い。

【0030】本発明の加湿装置のカートリッジの内径は特に限定されるものではないが、内径をカートリッジの



【0035】特に、水蒸気透過性能の点で下記一般式（2）で表される旭化成（株）社製、商品名Aciplexが好適に用いられる。

外径の半分程度に設計するのが、単位体積当たりの膜面積を最大にできるため好ましい。本発明の加湿装置のカートリッジの組立方法は、まず、シート状の水蒸気透過膜をひだ折りにして、円筒ブリーツ状に丸め、その合わせ目を接着剤等を用いて気密的にシールする。次に、その円筒ブリーツ状の水蒸気透過膜に、内筒50および、外筒52を挿入し、さらに、円筒の両端を、第1の端板51aと第2の端板51bを用いて、接着剤58でシールする。

【0031】シールの方法は、特に限定されるものではなく、いずれも従来から知られた公知技術によって行われる。例えば、エポキシ系樹脂やウレタン系樹脂等の接着剤により固定される。水蒸気透過膜は、膜の保護と圧力に対する強度を保つため、補強材とともにひだ折り状に折られる。補強剤は、通常ネットや不織布等が用いられる。ネットの材質は金属、樹脂、金属に樹脂のコーティングをしたもの等が一般的に用いられ、不織布は、主に樹脂製のものが使用される。

【0032】これらの補強剤の素材は、耐熱性や耐圧性を考慮して適宜選択でき、単独および組み合わせで用いることができる。また、補強材の表面開孔率は、気体と水蒸気透過膜の接触効率、加湿性能、補強材としての強度の観点から決定される。好ましいネットの開孔率は特に限定されるものではないが、30～80%が好ましく、さらに好ましくは50～80%である。

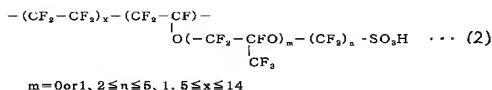
【0033】不織布は通常、水蒸気透過膜の保護の目的で使用される場合が多い。好ましい不織布の目付量は特に限定されるものではないが、気体の水蒸気透過膜への接触性を考慮して10～100g/m²が好ましく、さらに好ましくは15～80g/m²である。カートリッジを納めるハウジングは、カートリッジを納めて密閉可能な容器で、内側の流路と外側の流路が気密的に分離できる構成であれば特に限定されるものではないが、胴体部と両端に蓋のある構成とした方が、使用済みのカートリッジは交換でき、ハウジングは繰り返し使用できるため、経済性がよく好ましい。本発明に用いられる、パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂としては、下記一般式（1）で表される単位の共重合体が好適に用いられる。

【0034】

【化1】

【0036】

【化2】



【0037】膜厚は、特に限定されるものではないが5〜200 μ m、好ましくは10〜100 μ mである。膜厚が薄いほど、水蒸気透過速度は速くなる。また、膜厚の下限値は、シートに必要とされる機械的強度によって決まる。本発明に用いられる、高分子樹脂多孔膜の表面および細孔中に硬化させる、パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂としては、同様に一般式(1)で表される単位の共重合体が好適に用いられる。

【0038】特に、水蒸気透過性能の点で一般式(2)で表される旭化成(株)社製、商品名Aciplex-SSが好適に用いられる。Aciplex-SSは、溶液の状態で入手可能なため、高分子樹脂多孔膜にコーティングするのに加工性に優れる。本発明に用いられる高分子樹脂多孔膜の素材としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)等が挙げられる。

【0039】耐熱性、耐薬品性の点でポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)が特に好ましい。このような高分子樹脂多孔膜の孔径は、特に限定されるものではないが、多孔膜の製造上の観点から0.01 μ m以上が好ましく、透湿性樹脂を均一にコーティングする観点から10 μ m以下が好ましい。より好ましくは0.1〜5 μ mである。

【0040】また、本発明に用いられる高分子樹脂多孔膜の空孔率は、特に限定されるものではないが、透湿性能の観点から20%以上が好ましく、多孔膜の強度の観点から98%以下が好ましい。より好ましくは30〜95%である。高分子樹脂多孔膜の厚さは、特に限定されるものではないが、5〜200 μ mが好ましく、より好ましくは10〜100 μ mである。高分子樹脂多孔膜シートの膜厚が薄いほど、水蒸気透過速度は速くなる。また、高分子樹脂多孔膜シートの膜厚の下限値は、高分子樹脂多孔膜シートに必要とされる機械的強度によって決まる。

【0041】本発明に用いられる高分子樹脂多孔膜の表面に硬化した透湿性樹脂層を設けた構造とは、透湿性樹脂層が多孔膜の表面近傍の細孔を埋没するとともに、表面にもコーティング層をもつ構造をいう。ここで、硬化

したとは、コーティング操作後に、透湿性樹脂が脱溶媒され、流動性がなくなる状態をいう。高分子樹脂多孔膜の表面形状は凹凸であるため、界面で極めて大きな接着面積がとれる。また、透湿性樹脂層の一部が高分子樹脂多孔膜の細孔を一部埋めることで、アンカー効果が得られ、密着性は極めて高いものとなる。

【0042】透湿性樹脂のコーティング層の厚みは、特に限定されるものではないが、高分子樹脂多孔膜の厚みに対して、1〜60%が好ましく、さらに好ましくは5〜50%である。本発明で用いる高分子樹脂多孔膜の細孔中に硬化した透湿性樹脂層を設けた構造とは、高分子樹脂多孔膜の細孔中に、透湿性樹脂の硬化物を埋没した構造をいう。

【0043】高分子樹脂多孔膜の細孔中に埋没させる透湿性樹脂の量は、多孔膜の細孔の全部を充填させる量であっても良いが、好ましくはその細孔の一部のみを充填させるような量であり、かつ、多孔膜の片面から反対面まで貫通孔が存在しない量である。充填量が少ない、もしくは不均一であると貫通孔が存在し、水蒸気以外の成分の移動が起こり、電池部へ供給される原料ガスの酸素濃度が変化してしまう。

【0044】また、このような構造を有する本発明で用いる水蒸気透過膜では、表面にはコーティング層が無い。ため、剥離が生じにくいという利点がある。また、本発明で用いる水蒸気透過膜は、疎水性の多孔膜の孔に、パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂が充填された構造となっているため、イオン交換樹脂が多量の水を含んだ場合でも、膜全体で膨張することが防止される。したがって、ひだ折り状の円筒ブリーツ構造のカートリッジを製造する場合に膜の寸法変化が小さいことは設計、製作が容易になる。

【0045】本発明で用いる水蒸気透過膜は、膜の両側にある気体中の水蒸気のみを透過し、他の気体成分は透過させないようにするため、水蒸気以外の気体の透過率は、「JIS-P8117」に示す透気度で、1000秒/100cc以上が好ましく、より好ましくは10000秒/100cc以上である。この値(透気度10000秒/100cc以上)は、100ccの気体を透過させるために必要な時間が10000秒以上であることを意味する。

【0046】本発明で用いるパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂のスルホン酸基の対イオンは、プロトン型がナトリウム等の金属イオンよりも水蒸気透過性能が高く好ましい。本発明で用いる水蒸気透過膜の作製方法

としては、特に限定されるものではないが、パーフルオロスルホン酸系イオン交換基を有するポリマー溶液をアルコール、ケトン、エステルのような有機溶媒中に溶解、分散させた溶液を高分子樹脂多孔膜に塗布した後、脱溶媒する方法が挙げられる。

【0047】塗布の具体的方法としては、特に限定されるものではないが、グラビアロール、リパースロール、ドクターロール、キスロール等を用いた方法や、噴霧、浸漬、ろ過等の方法が挙げられる。高分子樹脂多孔膜の表面に透湿性樹脂層を設ける場合には、ロールによる方法、噴霧法が好ましく、高分子樹脂多孔膜の細孔中に透湿性樹脂層を設ける場合は、浸漬法、ろ過法が特に好ましい。以下、本発明の加湿装置について、実施例および比較例を用いて、より具体的に説明する。

【0048】

【実施例1】パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜（商品名Aciplex-S1102、膜幅400mm、膜厚56μm、旭化成（株）社製）を、ポリプロピレン製で目付量50g/m²の不織布の間に挟み、さらに金網（線径0.18mm、18メッシュ）の間にはさんで、ひだ幅2.4mmにブリーツし、その94山分のひだをとって円筒状に丸め、その合わせ目をエポキシ接着剤とV字のステンレス製板でかちめてシールした。

【0049】この円筒ブリーツの中に、内筒を差込み、さらに、円筒ブリーツの外側には外筒を差込み、両端をドーナツ板状の端板で、エポキシ接着剤を用いてシールしてカートリッジを完成した。内筒は、ステンレス鋼製の板（板厚1mm、幅400mm）の両端部100mmの幅に連通孔（φ7mm、ピッチ10mm、開孔率44%）を開けた板を丸めて、合わせ目をスポット溶接し、内径90mmの円筒を製作した。さらに円筒内には両端部から100mmのところに直径90mmの円板をエポキシ樹脂で固定して、円筒の中心部には気体が入りしな構造とした。

【0050】外筒も同じく、板厚1mm、幅400mmのステンレス鋼製の板の全面に連通孔（φ7mm、ピッチ10mm、開孔率44%）を開けた板を丸めて、合わせ目をスポット溶接し、内径150mmの円筒を製作した。カートリッジを納めるハウジングは胴体部と両端に蓋のある構成とし、カートリッジを出し入れでき、カートリッジのみ交換できるようにした。胴体部は、ステンレス鋼製のパイプに、カートリッジを挿入した時の端板の位置にリング溝を加工し、胴部の両端に、軸線方向にノズルを溶接した。

【0051】蓋は、ステンレス鋼製の円板にノズルを溶接し、胴体部とはパッキンを介してクランプで締め付けて気密的にシールできる構成とした。カートリッジをハウジングの中に収納し、本発明の加湿装置を完成した。本発明の加湿装置の膜面積は1.8m²、体積は約9リットルであり、コンパクトな体積中に多くの膜面積を詰

め込むことができた。この加湿装置の性能（水蒸気透過性と水蒸気以外の気体の非透過性）を評価した。

【0052】ハウジングの4ヶのノズルの内、内側通路の一端を、加湿空気入口とし、他端を加湿空気出口とした。そして、外側通路の一端を乾燥窒素入口とし、他端を乾燥窒素出口とした。このとき水蒸気透過膜を介して乾燥窒素と加湿空気が向流接触になるように配管した。この加湿装置の加湿空気入口に、相対湿度70%RHで温度77℃の加湿空気を、流量1000リットル/分で供給するとともに、乾燥窒素入口に、相対湿度6%RHで温度77℃の乾燥窒素を流量1000リットル/分で供給した。これらの加湿空気および乾燥窒素の供給を30分間行った後に、乾燥窒素出口内の気体の相対湿度と酸素濃度を測定した。その結果、相対湿度は42%RHであり、酸素濃度は0%であった。

【0053】

【実施例2】水蒸気透過膜に後述する、コーティング膜を使用すること以外は、実施例1と全く同じ方法、構成で加湿装置を製作した。水蒸気透過膜は、下記のように製造した。まず、パーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂（商品名Aciplex-SS-1080、旭化成（株）社製）をエタノール（和光純薬工業（株）社製）で2倍に希釈しコーティング液を調整した。

【0054】この溶液を、連続スプレーコータを用いて、膜厚20μm、膜幅400mm、空孔率47%のポリプロピレン製多孔膜（商品名ユーバZ031、宇部興産（株）社製）の上に、吐出量50g/minでスプレィし、次いで、ドラム速度20m/hr、ドラム温度80℃、雰囲気温度29℃の条件で乾燥を行い、溶媒のエタノールを除去した。これにより、ポリプロピレン製多孔膜の表面に均一なコーティング層をもつ本発明の水蒸気透過膜が得られた。得られた本発明の水蒸気透過膜の厚みは、21.5μmであった。

【0055】コーティング後乾燥したコーティング膜の質量から、コーティングを行う前のポリプロピレン製多孔膜の質量を引いて、膜面上にコーティングされたパーフルオロスルホン酸系イオン交換樹脂の単位面積あたりの質量を求めたところ、6.4g/m²であった。この加湿装置の性能を実施例1と同じ方法で評価した。すなわち、この加湿装置の加湿空気入口に、相対湿度70%RHで温度77℃の加湿空気を、流量1000リットル/分で供給するとともに、乾燥窒素入口に、相対湿度6%RHで温度77℃の乾燥窒素を流量1000リットル/分で供給した。これらの加湿空気および乾燥窒素の供給を30分間行った後に、乾燥窒素出口内の気体の相対湿度と酸素濃度を測定した。その結果、相対湿度は45%RHであり、酸素濃度は0%であった。

【0056】

【実施例3】水蒸気透過膜に後述する、コーティング膜を使用すること以外は、実施例1と全く同じ方法、構成

で加湿装置を製作した。水蒸気透過膜は、下記のように製造した。まず、実施例2と同様のコーティング液を調整した。次に、膜厚 $20\mu\text{m}$ 、膜幅 40mm 、空孔率 47% のポリプロピレン製多孔膜（商品名ユーボアZ031、宇部興産（株）社製）を上記コーティング液に浸漬して含浸した後、この膜を液から引き上げて、ドラム速度 20m/h 、 80°C のドラム温度、雰囲気温度 29°C で乾燥操作を行い、エタノールを除去した。この浸漬、乾燥工程を10回繰り返した。これにより、ポリプロピレン製多孔膜の細孔中に、パーフルオロスルホン酸イオン交換樹脂が硬化した本発明の水蒸気透過膜が得られた。得られた本発明の水蒸気透過膜の厚みは、 $22\mu\text{m}$ であった。

【0057】コーティング後乾燥したコーティング膜の質量から、コーティングを行う前のポリプロピレン製多孔膜の質量を引いて、膜面上にコーティングされたパーフルオロスルホン酸イオン交換樹脂の単位面積あたりの質量を求めたところ、 23.0g/m^2 であった。この加湿装置の性能を実施例1と同じ方法で評価した。すなわち、この加湿装置の加湿空気入口に、相対湿度 70% RHで温度 77°C の加湿空気を、流量 1000リットル/分 で供給するとともに、乾燥窒素入口に、相対湿度 6% RHで温度 77°C の乾燥窒素を流量 1000リットル/分 で供給した。これらの加湿空気および乾燥窒素の供給を30分間行った後に、乾燥窒素出口内の気体の相対湿度と酸素濃度を測定した。その結果、相対湿度は 44% RHであり、酸素濃度は 0% であった。

【0058】

【実施例4】実施例1の水蒸気透過膜を、 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液に所定時間浸漬することにより、パーフルオロスルホン酸イオン交換膜のスルホン酸基のプロトンをナトリウムに置換した膜を用いること以外は実施例1と同様の方法、構成で加湿装置を製作した。この加湿装置の性能（水蒸気透過性と水蒸気以外の気体の非透過性）を、実施例1と同じ方法で調べた。

【0059】すなわち、この加湿装置の加湿空気入口に、相対湿度 70% RHで温度 77°C の加湿空気を、流量 1000リットル/分 で供給するとともに、乾燥窒素入口に、相対湿度 6% RHで温度 77°C の乾燥窒素を流量 1000リットル/分 で供給した。これらの加湿空気および乾燥窒素の供給を30分間行った後に、乾燥窒素出口内の気体の相対湿度と酸素濃度を測定した。その結果、相対湿度は 15% RHであり、酸素濃度は 0% であった。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の加湿装置によれば、電池部へ供給される空気の酸素濃度を変化させずに十分な加湿作用を得ることができ、かつ、加湿装置はコンパクトであるため、特に自動車用燃料電池の加湿装置として適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の加湿装置を備えた燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。

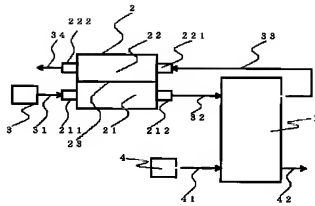
【図2】本発明の加湿装置の断面の1例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の加湿装置のカートリッジ構成の一例を示す概略構成図である。

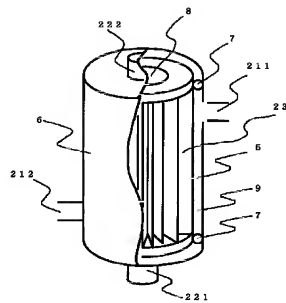
【符号の説明】

- 1 電池部
- 2 加湿部
- 21 原料気体用流路
- 211 気体導入口
- 212 気体導出口
- 22 排出気体用流路
- 221 気体導入口
- 222 気体導出口
- 23 水蒸気透過膜
- 3 コンプレッサー（空気供給源）
- 31 配管
- 32 配管
- 33 配管
- 34 配管
- 4 水素供給源
- 41 配管
- 42 配管
- 5 カートリッジ
- 50 内筒
- 51 端板
- 52 外筒
- 53 端部壁面
- 54 連通孔
- 55 中心部壁面
- 56 整流板
- 57 シール面
- 58 接着剤
- 59 連通孔
- 6 ハウジング
- 7 シール材
- 8 内側流路
- 9 外側流路

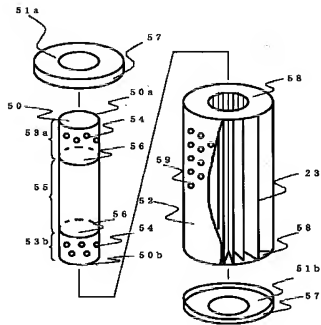
【図 1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3L055 AA10 BA01
5H026 AA06
5H027 AA06